

(54) Method for producing aerogels and/or xerogels

(57) The invention relates to a method for producing aerogels and/or xerogels on the basis of inorganic or organic gels, wherein the gel precursors are dissolved in aprotic solvents and are converted under supercritical conditions and in the presence of CO₂ to aerogels and/or xerogels.

Attorney Docket: 39509-210193

Translation #: 637663

Time: 0.5

Date: 04.04.2005

Translator: Isolde Wasley

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 196 16 263 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁶:
C01 B 33/16
B 01 J 13/00
C 08 J 3/02

②1 Aktenzeichen: 196 16 263.7
②2 Anmeldetag: 24. 4. 96
④3 Offenlegungstag: 30. 10. 97

⑦1 Anmelder:
Solvay Deutschland GmbH, 30173 Hannover, DE

⑦2 Erfinder:
Ghislain Michaux, Bernard, Walter, Yvon,
Fléron-Magnée, BE; Pirard, Jean-Paul, Emmanuel,
Liège-Chênée, BE; Lecloux, André, Joseph, Marie,
Hubert, Sint-Stevens-Woluwe, BE

⑤4 Verfahren zur Herstellung von Aerogelen und/oder Xerogelen

⑤7 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Aerogelen und/oder Xerogelen auf Basis von anorganischen oder organischen Gelen, wobei die Gelvorläufer in aprotischen Lösungsmitteln gelöst und unter überkritischen Bedingungen in Gegenwart von CO₂ in Aerogele und/oder Xerogele überführt werden.

196 16 263 A 1

DE 196 16 263 A 1

Beschreibung

BEST AVAILABLE COPY

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Aerogelen und/oder Xerogelen auf Basis von anorganischen oder organischen Gelen.

5 Es ist bekannt, Aerogele aus anorganischen Oxidgelen herzustellen, wobei das Lösungsmittel durch thermische Behandlung unter überkritischen Bedingungen entfernt wird.

Es ist ebenfalls bekannt, Hydrogele, die durch Hydrolyse von Silanen, Kieselsäureorthoestern oder Aluminiumverbindungen oder durch Ansäuern von Silikatlösungen und Neutralwaschen gewonnen wurden, aus methanolischer Phase überkritisch zu Aerogelen zu trocknen.

10 Es ist weiterhin bekannt, anorganische Hydrogele oder organische Gele auf Basis von Gelatine, Albumin oder Agar-Agar aus Propan oder Diethyl- oder Dimethylether zu Aerogelen zu trocknen.

Weiterhin ist bekannt, anorganische oder organische Gele unter überkritischen Bedingungen mit CO_2 zu trocknen, wobei zunächst der Gelvorläufer mit einem organischen Lösemittel vermischt, danach hydrolysiert wird und das resultierende Gel unter überkritischen Bedingungen mit CO_2 getrocknet wird.

15 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein modifiziertes Verfahren zur Herstellung von Aerogelen und/oder Xerogelen auf Basis anorganischer oder organischer Gele bereitzustellen.

Erfindungsgemäß werden die Gelvorläufer mit einem aprotischen Lösungsmittel vermischt, hydrolysiert und das resultierende Gel unter überkritischen Bedingungen in Gegenwart von CO_2 in das Aerogel und/oder Xerogel überführt.

20 Als Gelvorläufer für die Aerogele und/oder Xerogele auf Basis anorganischer Gele kommen alle an sich bekannten anorganischen Oxidgele in Frage. Insbesondere sind das die Oxidgele auf Basis von Magnesium, Aluminium, Silicium, Zink, Titan, Zirkon und/oder Hafnium, wobei bevorzugt Gele von Aluminiumoxid oder Siliciumdioxid in Frage kommen. Ganz besonders geeignet sind Gele von Siliciumdioxid.

Der Begriff anorganisches Oxidgel umfaßt dabei sowohl reine Oxidgele als auch Mischgele von mehreren 25 Oxiden. Als Mischgele kommen dabei insbesondere binäre oder ternäre Mischgele in Frage, in denen ein Bestandteil Siliciumdioxid ist. Ein geeignetes Mischgel enthält Siliciumdioxid und Aluminiumoxid. Ein anderes geeignetes Mischgel enthält Siliciumoxid und Zirkonoxid.

Als anorganisches Oxidgel wird auch ein solches Gel verstanden, das neben der gelbildenden, oxidischen Komponente weitere, die anwendungstechnischen und/oder katalytischen Eigenschaften verbessernde Zusätze 30 enthält. Solche Zusätze können feste Feinanteile oder Metallionen z. B. Metallpulver, Metalloxide, wie Oxide von Übergangsmetallen, Metallsalze, insbesondere Edelmetall und/oder Übergangsmetallen sein.

Es ist ebenfalls im Sinne der Erfindung, z. B. das Übergangsmetall in Form eines in dem organischen Lösungsmittel löslichen Chelatkomplexes einzusetzen. Somit ist eine Vielzahl von Gelzusammensetzungen möglich, die erfindungsgemäß behandelt werden, vorausgesetzt, sie sind in aprotischen Lösemitteln löslich.

35 Als organische Gele im Sinne der Erfindung werden Gele auf Basis von Gelatine, Albumin oder Agar-Agar verstanden, sofern sie in aprotischen Lösemitteln löslich sind.

Geeignete organische Gele im Sinne der Erfindung sind ebenfalls Gele auf Basis Resorcin-Formaldehyd, Melamin-Formaldehyd oder Phenol-Furfurol.

Es wurde gefunden, daß diese organischen Gele ebenfalls in aprotischen Lösemitteln lösbar sind und unter 40 superkritischen Bedingungen in Gegenwart von CO_2 zu porösen Aerogelen und/oder Xerogelen umgewandelt werden können.

Als aprotische Lösungsmittel im Sinne der Erfindung werden inerte neutrale Lösungsmittel verstanden, die gut in CO_2 löslich sind und die imstande sind, die Gelvorläufer zu lösen.

Bevorzugte aprotische Lösungsmittel im Sinne der Erfindung sind Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid oder 45 Alkylencarbonate, insbesondere Propylencarbonat. Geeignete Lösemittel sind ebenfalls aprotisch substituierte Amide, z. B. Dimethylacetamid oder analoge Derivate, oder Tetramethylharnstoff.

Voraussetzung für die erfindungsgemäße Eignung dieser Lösemittel ist deren Löslichkeit in CO_2 sowie deren Fähigkeit die Gelvorläufer, sowohl die anorganischen als auch die organischen, aufzulösen.

Erfindungsgemäß werden zur Herstellung der anorganischen Gele, die metallorganischen Verbindungen, 50 Oxide, Hydroxide und/oder leicht hydrolysierbaren Salzen der obengenannten Elemente zunächst mit dem aprotischen Lösungsmittel, vorzugsweise Propylencarbonat, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, vermischt bzw. in dem Lösungsmittel gelöst. In einer besonderen Ausführungsform wird vorzugsweise Propylencarbonat verwendet. Danach wird diese Mischung mit einer Lösung, die das Lösungsmittel z. B. Propylencarbonat, Wasser und Säure, vorzugsweise Salzsäure enthält, versetzt. Nach einer Zeitspanne von z. B. 24 bis 48 Stunden erhält 55 man ein transparentes Gel. Dieses Gel wird in bekannter Weise mit CO_2 unter superkritischen Bedingungen z. B. in einer Durchflußapparatur getrocknet. Hierbei wird das im Gel enthaltene Lösungsmittel durch CO_2 ausgetauscht. Wenn das organische Lösungsmittel vollständig verdrängt ist, wird durch Entspannen der Durchflußapparatur das CO_2 entfernt. Dabei ist es zweckmäßig, das Entspannen nicht auf einmal und plötzlich durchzuführen, damit die Struktur des gebildeten Aerogels und/oder Xerogels nicht zerstört wird.

60 Man arbeitet wie gesagt mit überkritischem CO_2 , d. h. bei Drücken oberhalb 74 bar und Temperaturen oberhalb 31°C . In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt der Austausch der organischen Phase z. B. bei 200 bar und 50°C und einem Verbrauch von 20 kg CO_2 pro Stunde.

Die Zeitdauer und die Austauschmenge hängen jedoch von dem zu trocknenden Gel ab und lassen sich durch Versuche leicht bestimmen.

65 In einer bevorzugten Ausführungsform wurde ein Aerogel unter Verwendung von Tetraethylorthosilikat als metallorganische Verbindung hergestellt. Das nach der Trocknung resultierende SiO_2 -Gel weist eine im wesentlichen mikroporöse Struktur auf. Die spezifische Oberfläche, das Porenvolumen und die Porenverteilung kann durch Quecksilber- porosimetrie bestimmt werden. Auch nach einer anschließenden Kalzinierung wird die

mikroporöse Struktur beibehalten.

Das erfindungsgemäß hergestellte Aerogel ist aufgrund seiner Eigenschaften, als Katalysator oder Katalysatorträger geeignet, wobei das Aerogel in bekannter Art und Weise mit katalytisch aktiven Substanzen dotiert wird, z. B. durch Imprägnieren mit Metallen oder Metallverbindungen. Eine Anwendung als Adsorptionsmaterial ist ebenfalls denkbar.

In einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform wurde ein Aerogel unter Verwendung von organischen Gelen hergestellt. Erfindungsgemäß wurde zunächst z. B. Resorcin in Propylencarbonat gelöst, danach wurde diese Mischung mit Formaldehyd versetzt und mit Säure, vorzugsweise HCl, angesäuert.

Die Mischung geliert bereits nach weniger als 2 Stunden.

Es ist ebenfalls möglich, die Mischung vor der Trocknung mit CO₂ über einen längeren Zeitraum zu altern. Die Zeitdauer der Alterung ist jedoch nicht erfindungswesentlich. Die Porosität der Gele kann jedoch durch die Zeitdauer der Alterung beeinflusst werden.

Es hat sich weiterhin als günstig erwiesen, stöchiometrische Mengen von Resorcin und Formaldehyd einzusetzen.

Das Gel wird in bekannter Weise mit CO₂ unter superkritischen Bedingungen getrocknet. Hierbei wird das im Gel enthaltene Propylencarbonat durch CO₂ ausgetauscht. Nachdem das Lösemittel vollständig verdrängt wurde, wurde durch Entspannen der Apparatur das CO₂ entfernt.

Analog wie bei der Herstellung von Aerogelen auf Basis anorganischer Oxide erfolgte auch hier der Austausch der organischen Phase vorzugsweise bei 200 bar und 50°C. Das nach der Trocknung resultierende poröse organische Aerogel ist in seiner Struktur hauptsächlich mesopor.

Es wurde festgestellt, daß eine CO₂-Druckänderung wenig Einfluß auf die Porosität hat, dagegen kann durch die Veränderung der CO₂-Menge die spezifische Fläche des Aerogels beeinflusst werden.

Die erfindungsgemäß hergestellten organischen Aerogele sind aufgrund ihrer Eigenschaften z. B. als Katalysatorträger, als Adsorbentien, als Isoliermaterial, zur Wärmedämmung oder für einen Einsatz in der Elektroindustrie geeignet.

Die Verwendung von Alkylencarbonaten, insbesondere Propylencarbonat als Lösungsmittel für den Gelvorläufer, hat gegenüber den üblicherweise verwendeten Alkoholen den Vorteil, daß Propylencarbonat unter superkritischen Bedingungen sehr viel leichter in CO₂ löslich ist als die meisten Alkohole und Wasser. Dadurch können die Gele besser getrocknet werden. Desweiteren ist Propylencarbonat unbrennbar, so daß das Risiko einer Explosion, wie z. B. bei Verwendung von Alkoholen, nicht gegeben ist, was sich wiederum positiv für die apparative Ausgestaltung bemerkbar macht. Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung weiter erläutern jedoch nicht einschränken.

Beispiele

Beispiel 1

Herstellung eines organischen Aerogels

In einem Reaktionsgefäß wurden 1,1 g Resorcin in 40 cm³ Propylencarbonat gelöst und 10 min geschüttelt. Danach wurden 1,5 cm³ Formaldehyd hinzugefügt und die Lösung mit 10 Tropfen in HCl angesäuert. Die Mischung wurde nochmal 10 min geschüttelt und bei einer Temperatur von 70 °C gealtert. Anschließend wurde das Gel unter in bezug auf CO₂ überkritischen Bedingungen getrocknet, nämlich bei 200 bar und 50°C, wobei zum Austausch des Propylencarbonates 20 kg CO₂/h eingeleitet wurden.

Beispiel 2 und 3

Analog Beispiel 1, wobei Druck, Temperatur und eingeleitete CO₂-Menge variiert wurden.

Beispiel	Druck (bar)	Temperatur (°C)	eingeleitete CO ₂ -Menge	S _{BET} (cm ² /g)	V _{Hg} (cm ³ /g)	ρ _{Hg} (g/cm ³)
1	200	50	120	337	0,37	1,62
2	200	70	100	254	0,18	1,46
3	250	50	130	347	0,06	1,53

Die Werte der Tabelle 1 zeigen, daß poröse organische Aerogele mit großer Oberfläche hergestellt wurden.

Beispiel 4

Herstellung von SiO₂-Gelen

ser Mischung wird eine Lösung aus 20 cm³ Propylencarbonat, 10 cm³ Wasser und 1 cm³ 1n HCl hinzugefügt. Nach einer Gelierzeit von mindestens 24 Stunden erhält man ein transparentes Gel.

Das Gel wurde unter in bezug auf CO₂ überkritischen Bedingungen getrocknet, nämlich bei 200 bar und 50°C, wobei zum Austausch des Propylencarbonats 20 kg CO₂/h eingeleitet wurde. Die Trocknungszeit betrug 5 Stunden, dementsprechend wurden 100 kg CO₂ eingeleitet.

Es wurden folgende Parameter bestimmt:

Farbe	weiß
V(Hg) (Washburn)	0,36 cm ³ /g
d _{He}	1,73 g/cm ³
SBET	450 m ² /g

Die Aerogele wiesen eine hauptsächlich mikroporöse Struktur auf.
Die Aerogele wurden anschließend kalziniert und folgende Parameter bestimmt.

Tabelle 2

Temp. °C	S _{get} m ² /g	V _{He} cm ³ /g	d _{He}
500	600	0,060	2,09
1000	<20	0,006	2,13

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Aerogelen und/oder Xerogelen auf Basis von anorganischen oder organischen Gelen, indem ein Gelvorläufer mit einem organischen Lösungsmittel vermischt, hydrolysiert und das resultierende Gel unter überkritischen Bedingungen mit CO₂ in ein Aerogel oder Xerogel überführt wird, dadurch gekennzeichnet, daß der Gelvorläufer mit einem aprotischen Lösungsmittel, das in CO₂ löslich ist, behandelt wird.

2. Verfahren zur Herstellung von Aerogelen und/oder Xerogelen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als aprotisches Lösungsmittel Alkylencarbonat, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Tetramethylharnstoff verwendet wird.

3. Verfahren zur Herstellung von Aerogelen und/oder Xerogelen nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als aprotisches Lösungsmittel Propylencarbonat verwendet wird.

4. Verfahren zur Herstellung von Aerogelen und/oder Xerogelen nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als aprotisches Lösungsmittel Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid verwendet wird.

BEST AVAILABLE COPY

DELPHION**RESEARCH****PRODUCTS****INSIDE DELPHION**[Log Out](#)[Work Files](#)[Saved Searches](#)[My Account](#)Search: [Quick/Number](#) [Boolean](#) [Advanced](#) [Der](#)**The Delphion Integrated View**Get Now: ☒ [PDF](#) | [More choices...](#)Tools: [Add to Work File](#): [Create new Work](#)View: [Expand Details](#) | [INPADOC](#) | Jump to: [Top](#)[Go to: Derwent](#)[Email](#)

Title: **DE19616263A1: Aerogels and xerogels production from wide range inorganic or organic gels**[\[German\]](#)

Derwent Title: Aerogels and xerogels production from wide range of inorganic or organic gels - involves using aprotic solvent soluble in carbon di:oxide to dissolve gel precursor, hydrolysis and drying in super-critical carbon di:oxide, useful e.g. as adsorbent, insulation, catalyst or support, or in electronics [\[Derwent Record\]](#)

Country: **DE Germany**

Kind: **A1 Document Laid open (First Publication)**

Inventor: **Ghislain Michaux, Bernard, Walter, Yvon, Fleron-Magnee, BE; Pirard, Jean-Paul, Emmanuel, Liege-Chenee, BE; Lecloux, Andre, Joseph, Marie, Hubert, Sint-Stevens-Woluwe, BE;**

Assignee: **Solvay Deutschland GmbH, 30173 Hannover, DE**
[News, Profiles, Stocks and More about this company](#)

Published / Filed: **1997-10-30 / 1996-04-24**

Application Number: **DE1996019616263**

IPC Code: **C01B 33/16; B01J 13/00; C08J 3/02;**

ECLA Code: **B01J13/00N; C01B33/158B; C01B33/16B; C08G16/02B2B;**

Priority Number: **1996-04-24 DE1996019616263**

INPADOC [Show legal status actions](#)

Legal Status:

Family: **None**

Description

[Expand description](#)

±

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Aerogelen und/oder Xerogelen auf Basis von anorganischen oder organischen Gelen.

± Beispiel

± Beispiel 1

± Herstellung eines organischen Aerogels

± Beispiel 2 und 3

± Beispiel 4

± Herstellung von SiO₂-Gelen

First Claim: [Show all claims](#) 1. Verfahren zur Herstellung von Aerogelen und/oder Xerogelen auf Basis von anorganischen oder organischen Gelen, indem ein Gelvorläufer mit einem organischen Lösungsmittel vermischt, hydrolysiert und das resultierende Gel unter überkritischen Bedingungen mit CO₂ in ein Aerogel oder Xerogel überführt wird, dadurch gekennzeichnet, daß der Gelvorläufer mit

BEST AVAILABLE COPY

•
•
einem aprotischen Lösungsmittel, das in CO₂ löslich ist, behandelt wird.

Foreign: None
References:
Other Abstract: CHEMABS 128(02)014670S CAN128(02)014670S DERABS C97-527686 DERC97-52
Info:



Nominate this for the Gall.

THOMSON

Copyright © 1997-2005 The Tho

[Subscriptions](#) | [Web Seminars](#) | [Privacy](#) | [Terms & Conditions](#) | [Site Map](#) | [Contact U](#)

BEST AVAILABLE COPY